

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yoshiaki HIGUCHI, et al.

SERIAL NO: NEW APPLICATION

FILED: HEREWITH

FOR: SOLID POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL AND METHOD OF ITS PRODUCTION

REQUEST FOR PRIORITY



ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☒ Full benefit of the filing date of International PCT application Number PCT/JP00/04853, filed July 19, 2000, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

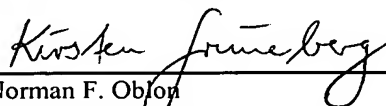
| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NUMBER</u> | <u>MONTH/DAY/YEAR</u> |
|----------------|---------------------------|-----------------------|
| JAPAN          | JP11- 206784              | July/21/1999          |

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)
  - ☐ are submitted herewith
  - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618

Kirsten A. Grueneberg, Ph.D.  
Registration No. 47,297



22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 10/98)

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

AB-249-PT  
US-1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 7月21日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第206784号

出 願 人

Applicant(s):

旭硝子株式会社

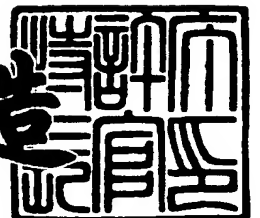


#102  
3-4-02

2001年10月26日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3093255

【書類名】 特許願

【整理番号】 990161

【提出日】 平成11年 7月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/10

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 樋口 義明

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 寺田 一郎

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 下平 哲司

【特許出願人】

    【識別番号】 0000000044

    【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

    【代表者】 石津 進也

    【電話番号】 03-3218-5645

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 042619

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体高分子電解質型燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜を電解質とする固体高分子電解質型燃料電池において、前記陽イオン交換膜は、延伸処理されたものであり、かつ延伸処理により処理前より膜面積が 5 ～ 1 0 0 % 増大したものであることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 2】

前記陽イオン交換膜は、含水量の多い状態で外周部を固定して乾燥することにより延伸処理されたものである請求項 1 に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 3】

前記パーフルオロカーボン重合体が、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ に基づく重合単位と  $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{OCF}_2\text{CFX})_m-\text{O}_p-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_3\text{H}$  に基づく重合単位（ただし、X はフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、m は 0 ～ 3 の整数、n は 0 ～ 1 2 の整数、p は 0 又は 1 であり、n = 0 の場合は p = 0 である。）とを含む共重合体である請求項 1 又は 2 に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 4】

前記陽イオン交換膜には、含フッ素重合体からなるフィブリル、織布又は不織布が 0. 1 ～ 5 0 重量% 含まれる請求項 1、2 又は 3 に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体高分子電解質型燃料電池に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、プロトン伝導性の高分子膜を電解質として用いる固体高分子電解質型燃料電池の研究が進んでいる。固体高分子電解質型燃料電池は、低温で作動し、出

力密度が高く、小型化できるという特徴を有し、車載用電源等の用途に対し有望視されている。

【0003】

固体高分子電解質型燃料電池用の電解質には、通常厚さ20～200 $\mu$ mのプロトン伝導性イオン交換膜が用いられ、特にスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜が基本特性に優れるため広く検討されている。

【0004】

上記陽イオン交換膜の電気抵抗を低減する方法としては、スルホン酸基濃度の増加と膜厚の低減がある。しかし、スルホン酸基濃度が著しく増加すると膜の機械的強度が低下したり、燃料電池の長期運転において膜がクリープしやすくなり、燃料電池の耐久性が低下する等の問題が生じる。一方、膜厚を低減すると膜の機械的強度が低下し、ガス拡散電極と接合させる場合に加工しにくくなったり取扱いにくくなる等の問題が生じる。

【0005】

上記の問題を解決する方法として、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなるフィルムとポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEという）の多孔体との複合陽イオン交換膜が提案されている（マーク・W・バーブルッジ、AIChE ジャーナル，38，93（1992））。しかし、この方法では膜厚は薄くできるものの、多孔体状のPTFEを含むため膜の電気抵抗が十分に低下しない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者等は、燃料電池に使用される陽イオン交換膜に要求される性能、特に膜強度について検討を重ねたところ、燃料電池セルのガスケットのすぐ内側に位置する膜の部分が、使用時の膜の乾湿変化により伸びてその部分にじわ状のたるみが生じていること、そしてこのたるみの部分が燃料電池の使用を続けることにより機械的ダメージを受けていること、が判明した。

【0007】

そこで本発明は、乾湿変化に対して面方向に寸法が安定していて伸びにくい陽イオン交換膜を固体高分子電解質として有することにより、出力が高く耐久性に優れる固体高分子電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜を電解質とする固体高分子電解質型燃料電池において、前記陽イオン交換膜は、延伸処理されたものであり、かつ延伸処理により処理前より膜面積が5～100%増大したものであることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池を提供する。

【0009】

本発明における延伸処理とは、成形、薬液処理、乾燥等の製造工程の各段階において物理的な外力を加えられない場合に陽イオン交換膜が保有する膜面積に対し、外力を加えることにより膜面積を増大させる加工のことである。具体的には、例えば回転速度が異なる二本のロールの間を通過させて一方向に膜を延伸させる一軸延伸法、クリップ機構を用いて二方向に同時に延伸させる二軸延伸法等が挙げられる。また、陽イオン交換膜の含水量が多い場合は、膜を乾燥させるときに面積が減少する。このため、膜の外周部を固定して乾燥処理すると固定されずに乾燥した場合に比べ、膜が外周方向に引っ張られた状態で乾燥するために膜面積が相対的に増大する。このような処理方法も本明細書では延伸処理に含む。

【0010】

本発明における延伸処理は、一軸又は二軸方向に処理されることが好ましいが、膜の面方向全体の寸法を安定させるには二軸方向の延伸処理が特に好ましい。本発明では、外力を加えない場合に比べて延伸処理により膜面積を5～100%、特に8～50%大きくすることが好ましい。延伸処理による膜面積の好ましい増大量は、延伸処理時の膜の状態や温度により異なる。

【0011】

燃料電池用セル内での陽イオン交換膜の寸法の安定性を高めるには、延伸処理による膜面積の増大量は大きい方が好ましく200%程度まで可能であるが、増

大量が大きすぎると膜に常に引張り応力が働くため、逆に強度的に負荷がかかるので本発明では増大量は100%以下とする。また、膜面積の増大量が5%未満では延伸処理による寸法安定性の効果がほとんど見られない。

## 【0012】

本発明における陽イオン交換膜に用いられるスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体としては、従来より公知の重合体が広く採用される。スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体は、末端が $\text{SO}_2\text{F}$ である樹脂からなる前駆体（以下、単に前駆体という。）を加水分解及び酸型化処理して得られる。なお、本明細書において、パーフルオロカーボン重合体は、エーテル結合性の酸素原子等を含んでいてもよい。

## 【0013】

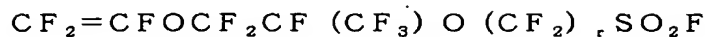
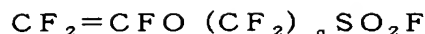
上記前駆体としては、 $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{OCF}_2\text{CFX})_m-\text{O}_p-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_2\text{F}$ で表されるフルオロビニル化合物（式中、Xはフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、mは0～3の整数、nは1～12の整数、pは0又は1であり、 $m+n \geq 1$ であり、 $n=0$ の場合は $p=0$ である。）に基づく重合単位とテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンのようなパーフルオロオレフィン、クロロトリフルオロエチレン、又はパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位とを含む共重合体が好ましい。

## 【0014】

特に上記フルオロビニル化合物に基づく重合単位とテトラフルオロエチレンに基づく重合単位とを含む共重合体が好ましい。上記フルオロビニル化合物の好ましい例としては、以下の化合物が挙げられる。ただし、下記式中、qは1～8の整数、rは1～8の整数、sは1～8の整数、tは1～5の整数を示す。

## 【0015】

【化 1】



【0016】

本発明におけるスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体中のスルホン酸基の濃度、すなわちイオン交換容量としては、0.5～2.0ミリ当量/g乾燥樹脂、特に0.7～1.6ミリ当量/g乾燥樹脂であることが好ましい。イオン交換容量がこの範囲より低い場合には膜の電気抵抗が大きくなり、高い場合には膜の機械的強度が弱くなる。

【0017】

本発明における陽イオン交換膜は、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなるが、該重合体以外にフィブリル、織布、不織布等からなる補強材を含んでいてもよい。補強材を含む場合、補強材は含フッ素重合体からなることが好ましく、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン又はパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位を含む単独重合体又は共重合体等が好ましく使用できる。

【0018】

具体的には、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEという）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体（以下、FEPという）、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）共重合体（以下、PFAという）、テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体（以下、PETFEという）、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（2，2-ジメチル-1，3-ジオキソール）共重合体、ポリパーフルオロ（ブテニルビニルエーテル）等が挙げられる。なかでも特にPTFE、FEP、PFA又はPETFEが機械的強度及び化学的安定性などの特性上好ましい。



## 【0019】

上記含フッ素重合体は、フィブリル、織布、又は不織布の形態で陽イオン交換膜中に含まれることが好ましく、補強材として機能する。含フッ素重合体からなるフィブリル、織布又は不織布は、PTFE多孔体等と比較して、陽イオン交換膜中の含有割合を任意に選定でき、寸法安定性に優れている。また、織布又は不織布の場合、開口率を高めても高い補強効果を得られるため、電気抵抗の上昇を抑えて補強できる。

## 【0020】

陽イオン交換膜中にフィブリル、織布、又は不織布の形態で含フッ素重合体からなる補強材が含まれる場合、補強材は陽イオン交換膜中に0.1～50重量%、特に0.5～40重量%であることが好ましい。補強材が50重量%超であると膜の抵抗が高くなり、0.1重量%未満では補強効果がほとんど現れない。

## 【0021】

補強材を陽イオン交換膜中に含有させる方法は特に限定されないが、例えばスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体の溶液又は分散液を、シート状（織布又は不織布）の補強材に含浸させた後に乾燥し造膜するキャスト法が挙げられる。また、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなるフィルムとシート状の補強材とを熱溶融により、平板プレス、真空プレス、連続ロールプレス等の方法で成形する方法でもよい。また、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体とPTFEファインパウダーを混合した後押出し成膜し、PTFEがフィブリル化した状態で陽イオン交換膜中に含ませる方法も使用できる。

## 【0022】

本発明では、上記のように補強材を含有させて成形された陽イオン交換膜を、延伸処理する。陽イオン交換膜の成形工程においてプレス等の処理を行うと成形と同時に膜面積が増大しうるが、本発明における延伸処理は一旦フィルム状に成形されたものに対し外力を加えて膜面積を増大させる操作であり、上記のような成形の工程は本発明における延伸処理には含まない。

## 【0023】

本発明において、延伸処理された陽イオン交換膜は、通常の既知の方法により両面にガス拡散電極を密着させ、さらにその外側に集電体を配置することにより固体高分子電解質型燃料電池が組み立てられる。

【0024】

上記ガス拡散電極は、通常、白金触媒粒子又は白金合金触媒粒子を担持させた導電性のカーボンブラック粉末をPTFE等の疎水性樹脂結着材で保持してなるシート状の多孔質体からなることが好ましい。該多孔質体にはスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体が含まれていてもよく、該重合体としては陽イオン交換膜を構成するパーフルオロカーボン重合体として好ましい例として挙げた重合体と同じ重合体が好ましい。カーボンブラック粉末は、上記パーフルオロカーボン重合体に被覆されているとさらに好ましい。

【0025】

ガス拡散電極と陽イオン交換膜とは、加熱プレス法等により密着されることが好ましい。また、ガス拡散電極の外側に配置される集電体には、燃料ガス又は酸化剤ガスの通路となる溝が形成された導電性カーボンブラック板等を使用することが好ましい。

【0026】

【実施例】

〔陽イオン交換膜の作製〕

10リットルのステンレス製耐圧反応容器に、3.09kgの1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン、及び13.5gの $\alpha$ ,  $\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリルを仕込み、次いで4.41kgの $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$ を仕込んだ。充分脱気した後、70℃まで昇温し、テトラフルオロエチレンにより12.4kg/cm<sup>2</sup>まで容器内を昇圧して重合を開始した。重合の進行にともなって低下する容器内の圧力を保持できるようにテトラフルオロエチレンを導入しつつ、7.0時間後に反応を停止して、イオン交換容量1.1ミリ当量/g乾燥樹脂であって、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$ に基づく重合単位とテトラフルオロエチレンに基づく重合単位とからなる共重合体を得て、220℃で押出し製膜し、厚さ50μ

mのフィルムを得た。

【0027】

上記フィルムを、ジメチルスルホキシド30重量%と水酸化カリウム15重量%とを含む水溶液中で加水分解し、次いで水洗した後1Nの塩酸に25℃において24時間浸漬させて陽イオン交換膜を得た。

【0028】

上記陽イオン交換膜を十分に水洗した後、膜の外周部を機械的に固定し、90℃で相対湿度が10%以下である乾燥機内に2時間保持して乾燥させた。これを実施例の膜とした。また、上記陽イオン交換膜を水洗した後、外周部を固定しなかった以外は実施例の膜と同様にして乾燥させた膜を比較例の膜とした。

実施例の膜は比較例の膜に比べ、面積が32%大きかった。

【0029】

〔高温高湿度にての保存試験〕

実施例及び比較例の膜を、それぞれ外周部を固定した後、80℃、相対湿度95%の雰囲気中で24時間保持した。実施例の膜には、伸びてしわが発生するという現象は起こらなかった。一方、比較例の膜は、膜全体に膜の伸びによる多くのしわが発生していた。

【0030】

〔燃料電池の作製及び性能の評価〕

テトラフルオロエチレンに基づく重合単位と $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$ に基づく重合単位とからなる共重合体（イオン交換容量1.1ミリ当量／グラム乾燥樹脂）と白金担持カーボンとを1：3の重量比で含みエタノールを溶媒とする塗工液を、カーボン布上にダイコート法で塗工し、乾燥して厚さ $10\mu\text{m}$ 、白金担持量 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ のガス拡散電極層を形成した。上記ガス拡散電極2枚の間に実施例の膜を挟み、平板プレス機を用いてプレスして膜電極接合体を作製した。

【0031】

この膜電極接合体の外側にチタン製の集電体、さらにその外側にPTFE製のガス供給室、さらにその外側にヒーターを配置し、有効膜面積 $9\text{cm}^2$ の燃料電

池を組み立てた。

次に比較例の膜を使用して、上記と同様にして燃料電池を組み立てた。

【0032】

燃料電池の温度を80℃に保ち、酸化剤極に酸素、燃料極に水素をそれぞれ2気圧で供給した。電流密度 $1\text{ A/cm}^2$ のときの端子電圧を測定したところ、実施例の膜を使用した燃料電池、比較例の膜を使用した燃料電池ともに端子電圧は0.57Vであった。

【0033】

次に、上記の燃料電池を80℃、電流密度 $1\text{ A/cm}^2$ で連続運転した。実施例の膜を使用した燃料電池は1000時間後に端子電圧が0.56Vであった。一方、比較例の膜を使用した燃料電池は1000時間後に端子電圧が0.3Vまで低下し、解体してみると電極の端部で膜が伸びて運転前より多くのしわが発生していた。

【0034】

【発明の効果】

本発明における陽イオン交換膜は、従来に比べて出力が下がることなく寸法安定性に優れており、乾湿変化が激しい状態で使用しても膜が伸びてしわを発生することもない。したがって、当該陽イオン交換膜を固体高分子電解質として有する本発明の固体高分子電解質型燃料電池は、出力が高くかつ耐久性に優れる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 乾湿変化しやすい状況下で使用しても伸びてしわが発生することがないイオン交換膜を有し、出力が高く耐久性に優れる固体高分子電解質型燃料電池の提供。

【解決手段】 スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜を電解質とする固体高分子電解質型燃料電池において、前記陽イオン交換膜として、延伸処理されたものであって処理前より膜面積が 5 ～ 1 0 0 % 増大したものを使用する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000044]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
氏 名 旭硝子株式会社
2. 変更年月日 1999年12月14日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号  
氏 名 旭硝子株式会社